

BEST AVAILABLE COPY

## ANTISOILING AGENT FOR COTTON

**Patent number:** JP11021765  
**Publication date:** 1999-01-26  
**Inventor:** SAITO CHIAKI; ISHIDA YUZURU  
**Applicant:** NIPPON MEKTRON KK  
**Classification:**  
- international: *D06M13/188; D06M15/277; D06M15/333; C09K3/00; D06M13/00; D06M15/21; C09K3/00; (IPC1-7): D06M15/277; C09K3/00; D06M13/188; D06M15/333; D06M101/06*  
- european:  
**Application number:** JP19970194922 19970704  
**Priority number(s):** JP19970194922 19970704

Report a data error here

Abstract of **JP11021765**

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To obtain an antisoiling agent for cotton extremely effective against oil stain and capable of imparting improved stain-removing property, washing resistance and wrinkle-resistance to cotton by compounding a copolymer, a halide compound, a water-soluble polycarboxylic acid, a water-soluble high molecular substance, etc., each of which has a specific feature. **SOLUTION:** This agent is composed of (A) a (meth)acrylate copolymer, which contains a hydrophilic group-containing fluoroalkyl group, preferably in an amount of 1-5 wt.%, (B) a mono- to tri-valent metal or ammonium salt of a halogen, sulfuric acid, nitric acid or phosphoric acid preferably in an amount of 0.1-1 wt.%, (C) a water-soluble polycarboxylic acid having carboxyl groups at least on both terminals and two or more carbon atoms in the main chain, such as malic acid preferably in an amount of 0.1-1 wt.%, (D) a water-soluble high molecular substance such as polyvinyl alcohol preferably in an amount of 3-5 wt.% and (E) a crosslinking resin processing-agent for fibers such as melamine resin preferably in an amount of 0.5-2 wt.%. Further, it is preferable that the antisoiling agent for cotton is prepared as an aqueous dispersion.

---

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-21765

(43) 公開日 平成11年(1999) 1月26日

(51) Int.Cl.<sup>9</sup>

識別記号

F I

D 0 6 M 15/277

D 0 6 M 15/277

C 0 9 K 3/00

1 1 2

C 0 9 K 3/00

1 1 2 D

D 0 6 M 13/188

D 0 6 M 15/333

15/333

D 0 6 M 13/20

// D 0 6 M 101:06

審査請求 未請求 請求項の数4 F D (全 6 頁)

(21) 出願番号

特願平9-194922

(22) 出願日

平成9年(1997) 7月4日

(71) 出願人 000230249

日本メクトロン株式会社

東京都港区芝大門1丁目12番15号

(72) 発明者 斎藤 千晶

茨城県北茨城市中郷町上桜井330-1

(72) 発明者 石田 譲

茨城県北茨城市磯原町磯原1919-136

(74) 代理人 弁理士 吉田 俊夫

(54) 【発明の名称】 綿用防汚加工剤

(57) 【要約】

【課題】 綿繊維（混紡）布帛に有効な防汚加工、汚れ落し加工を施すことが可能な綿用防汚加工剤を提供する。

【解決手段】 (a)親水性基を有するフルオロアルキル基含有（メタ）アクリル酸エステル共重合体、(b) 1～3価金属またはアンモニウムのハロゲン化物、硫酸塩、硝酸塩またはリン酸塩、(c) 少くとも両末端にカルボキシル基を有する主鎖炭素数が2以上の水溶性ポリカルボン酸、(d) 水溶性高分子物質および(e) 架橋性繊維用樹脂加工剤を含有する綿用防汚加工剤、一般には水性分散液として調製された綿用防汚加工剤。

(2)

特開平11-21765

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (a)親水性基を有するフルオロアルキル基含有(メタ)アクリル酸エステル共重合体、(b)1～3価金属またはアンモニウムのハロゲン化物、硫酸塩、硝酸塩またはリン酸塩、(c)少くとも両末端にカルボキシル基を有する主鎖炭素数が2以上の水溶性ポリカルボン酸、(d)水溶性高分子物質および(e)架橋性繊維用樹脂加工剤を含有してなる綿用防汚加工剤。

【請求項2】 水性分散液として調製された請求項1記載の綿用防汚加工剤。

【請求項3】 (a)親水性基を有するフルオロアルキル基含有(メタ)アクリル酸エステル共重合体、(b)1～3価金属またはアンモニウムのハロゲン化物、硫酸塩、硝酸塩またはリン酸塩、(c)少くとも両末端にカルボキシル基を有する主鎖炭素数が2以上の水溶性ポリカルボン酸、(d)水溶性高分子物質および(e)架橋性繊維用樹脂加工剤を含有する防汚加工剤を用い、綿布帛または綿混紡布帛を処理することを特徴とする加工方法。

【請求項4】 防汚加工剤が水性分散液として用いられる請求項3記載の加工方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、綿用防汚加工剤に関する。更に詳しくは、洗濯耐久性にすぐれた綿用防汚加工剤に関する。

【0002】

【従来の技術】従来から、繊維布帛に防汚加工したり、汚れ落し加工したりするために、親水性を付与する方法、フッ素系樹脂処理する方法などが行われている。親水性を付与する場合には、親水性モノマーを繊維にグラフト重合させたり、親水性高分子で繊維表面をコーティングする方法などがあり、主として合成繊維布帛や合成繊維と綿との混紡布帛などの親油性の強い布帛に対して適用されている。

【0003】一方、フッ素系樹脂処理は、一般にフッ素系樹脂単独またはそれと繊維用樹脂加工剤との混合物を溶液として布帛に適用し、それを乾燥およびキュアリングする方法などによって行われている。また、その性能や洗濯耐久性を向上させるために、フッ素系樹脂溶液を布帛に適用する前に親水性樹脂で加工し、プラズマ処理を施す方法(特公平7-30513号公報)、フッ素系樹脂溶液、無機塩およびポリエステルポリオキシアルキレンエーテルブロック重合体を含む分散液中に繊維製品を浸漬し、その状態のまま加熱処理する方法(同2-19233号公報)、フッ素系樹脂とブロックドイソシアネート化合物からなる架橋剤で処理した後、更に遠赤外線照射処理する方法(特開平5-59669号公報)などがあり、フッ素系樹脂としては親水性基を有するポリフルオロアルキル基含有(メタ)アクリル酸エステル共重合体などが知られている。

2

【0004】しかしながら、親水性の高い綿(混紡)繊維布帛に対しては、親水性の付与という形で防汚加工や汚れ落し加工はできず、かえって汚れ易くなったり、落ち難くなってしまう場合がある。また、フッ素系樹脂加工した場合には、汚れをはじいて付き難くする性能は付与するが、それでも一旦染みつけた油污は洗濯しても落ちなくなってしまうという欠点がある。更に、合成繊維には効果があっても、綿布帛や綿の混紡率の高い布帛の場合には効果がなかったり、ある程度改善された汚れ落し性能がみられても、洗濯耐久性が不十分であったりして、満足される性能を有する迄には至っていない。その上、これらの各種加工方法は操作が煩雑であったり、装置設備面からみて大量処理ができないため実用的ではなかったりするという欠点もみられる。

【0005】また、綿繊維布帛は、洗濯時などの水分によって膨潤と収縮とを大きくくり返すという綿繊維の性質のため、樹脂などによる耐久性のある防汚加工は非常に困難であるとされており、更に耐久性を改善するための重合性化合物も種々検討されてはいるが、洗濯耐久性の点で改善された防汚、汚れ落し加工剤は未だ上市されていないのが実情である。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、綿繊維(混紡)布帛に有効な防汚加工、汚れ落し加工を施すことが可能な綿用防汚加工剤を提供することにある。

【0007】

【課題を解決するための手段】かかる本発明の目的は、(a)親水性基を有するフルオロアルキル基含有(メタ)アクリル酸エステル共重合体、(b)1～3価金属またはアンモニウムのハロゲン化物、硫酸塩、硝酸塩またはリン酸塩、(c)少くとも両末端にカルボキシル基を有する主鎖炭素数が2以上の水溶性ポリカルボン酸、(d)水溶性高分子物質および(e)架橋性繊維用樹脂加工剤を含有する綿用防汚加工剤、一般には水性分散液として調製された綿用防汚加工剤によって達成される。

【0008】

【発明の実施の形態】防汚加工剤(SR剤)である(a)成分の親水性基を有するフルオロアルキル基含有(メタ)アクリル酸エステル共重合体としては、フルオロアルキル基含有(メタ)アクリル酸エステルと親水性基を有する重合性単量体との共重合体が用いられる。

【0009】フルオロアルキル基含有(メタ)アクリル酸エステルは、一般式



で表わされ、ここでRは水素原子またはメチル基であり、またRfは炭素数4～18のポリフルオロアルキルアルキレン基であって、ポリフルオロアルキル基とアルキレン基との間には $\text{SO}_2$ NR'(R':低級アルキル基)を含むことができ、またアルキレン基は水酸基などで置換されていてもよく、具体的には次のような基が例示される。

50

$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_4\text{CH}_2-$   
 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_6(\text{CH}_2)_2-$   
 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7(\text{CH}_2)_2-$   
 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7(\text{CH}_2)_4-$   
 $(\text{CF}_3)_2\text{CF}(\text{CF}_2)_3(\text{CH}_2)_3-$   
 $(\text{CF}_3)_2\text{CF}(\text{CF}_2)_3(\text{CH}_2)_2-$   
 $(\text{CF}_3)_2\text{CF}(\text{CF}_2)_6(\text{CH}_2)_3-$   
 $(\text{CF}_3)_2\text{CF}(\text{CF}_2)_{10}(\text{CH}_2)_3-$   
 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7\text{SO}_2\text{N}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2)_2-$   
 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7\text{SO}_2\text{N}(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{CH}_2)_2-$   
 $(\text{CF}_3)_2\text{CF}(\text{CF}_2)_6\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2-$

【0010】また、親水性基を有する重合性単量体としては、一般式



で表わされる化合物（ここで、Rは水素原子またはメチル基であり、 $\text{R}_k$ は水素原子または低級アルキル基であり、nは0または1以上の正の整数、mは1以上の正の整数であって、かつ両者の和は1~60である）が一般に用いられ、共重合体中約10~70重量%、好ましくは約30~60重量%の割合で共重合される。また、これ以外にも  $\text{CH}_2=\text{C}(\text{RCOOCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{OH})$  等の多価アルコール（メタ）アクリレート、 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{RCOOH})$ 、 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{RCOOCH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3\text{H})$ 、 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{RCOOCH}_2\text{CH}_2\text{PO}(\text{OH})_2)$  等のアニオン性（メタ）アクリレート、 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{RCOOCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2)$ 、 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{RCOOCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Cl})$  等のカチオン性（メタ）アクリレート、 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{RCOONH}_2)$ 、 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{RCONHCH}_2\text{OR}_k)$  等の（メタ）アクリルアミド（ $\text{R}_k$ :低級アルキル基）またはN-ビニル-2-ピロリドン等も用いることができる。

【0011】共重合体中には更に、その特性を阻害しない割合（約20モル%以下）で他のビニル単量体、例えば塩化ビニル、塩化ビニリデン、N-メチロールアクリルアミド、ヒドロキシエチルアクリレート、メチル（メタ）アクリレート、エチル（メタ）アクリレート等を共重合させていてもよい。

【0012】実際には、市販品、例えば日本メクトロン製品ノックスガードET-517、旭硝子製品アサヒガードAG-780、ダイキン製品テックスガードTG-980等をそのまま用いることができる。これらの親水性基を有するフルオロアルキル基含有（メタ）アクリル酸エステル共重合体は、水性分散液中その固形分濃度が約0.3~7重量%、好ましくは約1~5重量%の割合で用いられる。

【0013】(b)成分の1~3価金属のハロゲン化物、硫酸塩、硝酸塩またはリン酸塩としては、例えばナトリウム、カリウム、バリウム、カルシウム、マグネシウム、亜鉛、アルミニウム等のハロゲン化物、硫酸塩、硝酸塩またはリン酸塩が用いられる。これらの金属塩またはアンモニウム塩は、綿繊維のゼータ電位を十分に中和し得る量以上の添加が必要であり、布帛の綿混紡率やフッ素系樹脂防汚加工剤との相溶性などを考慮しながら、一般には水性分散液中約0.05~3重量%、好ましくは約

0.1~1重量%の割合で用いられる。

【0014】(c)成分の少くとも両末端にカルボキシル基を有する主鎖炭素数が2以上の水溶性ポリカルボン酸としては、例えばリンゴ酸、クエン酸、酒石酸等の水酸基含有ポリカルボン酸あるいはマレイン酸等が用いられる。これらの水溶性ポリカルボン酸は、布帛の綿混紡率、樹脂量、処理液の種類、乾燥温度などを考慮しながら、一般には水性分散液中約0.05~4重量%、好ましくは約0.1~1重量%の割合で用いられる。

10 【0015】(d)成分の水溶性高分子物質としては、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール（高分子量になると水溶性が低下するので、分子量が約1000以下の比較的分子量のものが望ましい）、ポリビニルアルコール、ポリエチレングリコールジグリシジルエーテル等が、水性分散液中例えばポリビニルアルコールにあっては約0.1~2重量%、好ましくは約0.3~1重量%、またポリエチレングリコールジグリシジルエーテルにあっては約2~7重量%、好ましくは約3~5重量%の割合でそれぞれ用いられる。

20 【0016】また、(e)成分の架橋性繊維用樹脂加工剤としては、一般的に繊維加工に用いられるメラミン樹脂、グリオキサール樹脂、トリアジン系樹脂、ウロン系樹脂、エチレン尿素系樹脂、プロピレン尿素系樹脂等が用いられ、例えば水性分散液中メラミン樹脂が約0.2~3重量%、好ましくは約0.5~2重量%、またグリオキサール樹脂が約1~20重量%、好ましくは約5~15重量%を占めるような割合でそれぞれ用いられる。これらの各樹脂に対応する触媒も、同時に添加して用いられる。

30 【0017】以上の各成分を必須成分とする綿用防汚加工剤は、これらの各成分の合計が、(e)成分として例えばメラニン樹脂を用いた場合には、約1~24重量%、好ましくは約2~15重量%、またグリオキサール樹脂を用いた場合には、約1.5~40重量%、好ましくは約6.5~30重量%を占めるような水性分散液として調製され、防汚加工、汚れ落し加工などに用いられる。

40 【0018】綿布帛または綿混紡布帛への水性分散液の適用は、パッド法、浸染法、噴霧法、塗布法等の布帛に浸透可能な任意の方法で行われる。例えば、パッド法であれば、ピックアップ率70~100%でバディンクし、次いで約70~160°Cで約1~3分間乾燥させた後、用いられた乾燥温度以上の温度である約130~180°Cで約1.5~2分間程度キュアリング処理することによって行われる。

【0019】

【発明の効果】本発明に係る防汚加工剤で処理した綿（混紡）布帛は、油汚れに対して極めて強く、また防汚性能、汚れ除去性能、洗濯耐久性にすぐれた効果を発揮する。更に、洗濯による再汚染も認められず、洗濯時にしわやよれが生じ難いので、そこには防しわ性能も認められる。

50 【0020】

【実施例】次に、実施例について本発明を説明する。

実施例1、比較例1～14

下記表1に示される組成（100重量部中の重量部で、残部は水である）を有する処理液（水性分散液）中に、25\*

\* ×25cmの綿ブロードを浸漬し、マングルで絞って布帛重量に対して70重量%の処理液を付着させ、80℃で90秒間乾燥させた後、130℃で90秒間キュアリングを行った。

表1

例	ET-517	NaCl	マレイン酸	PVA	M-3	ACX
実施例1	10	0.75	0.375	0.5	0.7	0.3
比較例1	"	0.75				
" 2	"		0.375			
" 3	"			0.5		
" 4	"				0.7	0.3
" 5	"	0.75	0.375			
" 6	"	0.75		0.5		
" 7	"	0.75			0.7	0.3
" 8	"		0.375	0.5		
" 9	"		0.375		0.7	0.3
" 10	"			0.5	0.7	0.3
" 11	"	0.75	0.375		0.7	0.3
" 12	"		0.375	0.5	0.7	0.3
" 13	"	0.75		0.5	0.7	0.3
" 14	"	0.75	0.375	0.5		

ET-517：日本メクトロン製品ノックスガードET-517

親水性基含有フッ素系防汚加工剤

PVA：けん化度95.5%、平均重合度2400

M-3：住友化学製品メラミン樹脂スミテックスレジンM-3

ACX：同社製品メラミン樹脂用触媒スミテックスアクセレレータACX

【0021】キュアリング処理した綿ブロード（処理布帛）について、防汚、汚れ除去性能試験および洗濯耐久性試験を下記方法に従って行ない、後記表2に示されるような結果を得た。

【0022】〔防汚、汚れ除去性能試験〕処理布帛に4000Km走行のダーティモータオイルを1滴滴下し、7g/cm<sup>2</sup>の荷重を1分間かけた後室温下に1時間放置し、（洗濯1）の方法による洗濯を行ない、乾燥した試験布を下記判定基準で判定した。

判定基準1：著しくシミが残っている

" 2：相当にシミが残っている

" 3：僅かにシミが残っている

" 4：シミが目立たない

" 5：シミが残っていない

40

（洗濯1）40℃の花王製品コンパクトアタック洗剤水溶液\*

表2

例	防汚、汚れ 除去性能	洗濯耐久性	
		洗濯2	洗濯3
実施例1	5	5	4
比較例1	2	1	1
" 2	"	"	"
" 3	"	"	"
" 4	"	"	"
" 5	3	2	"

※液（濃度0.67g/L）30Lを用い、洗濯機で15分間の洗濯を行った後3分間脱水し、次いで15分間のすすぎ、5分間の脱水および乾燥（風乾または80℃のオープン中で5分間）を行う

【0023】〔洗濯耐久性試験〕処理布帛について、（洗濯2）および（洗濯3）の方法で洗濯を行った後、防汚、汚れ除去性能試験を行った。

（洗濯2）40℃の上記濃度のコンパクトアタック洗剤水溶液（浴比1：30）20Lを用い、洗濯機で50分間洗濯した後、以下洗濯1と同様に処理した（ただし、乾燥は風乾）

（洗濯3）洗濯2で、洗濯機による洗濯が100分間行われた

7

8

" 6	"	"	"
" 7	4	"	"
" 8	"	"	"
" 9	"	3	"
" 10	"	"	"
" 11	5	"	3
" 12	"	"	"
" 13	"	"	"
" 14	"	"	2

## 【0024】実施例2

実施例1において、NaCl 0.75重量部の代りに、Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>が0.25重量部用いられた。

## 【0025】比較例15

実施例1において、NaCl 0.75重量部の代りに、K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>が0.5重量部用いられた。

## 【0026】実施例3～4

実施例1において、マレイン酸の代りに、同量の酒石酸（実施例3）またはクエン酸（実施例4）が用いられた。

## 【0027】比較例16～19

実施例1において、マレイン酸の代りに、同量のマレイン酸ナトリウム（比較例16）、コハク酸（比較例17）、イタコン酸（比較例18）またはクロトン酸（比較例19）が用いられた。

## 【0028】実施例5～6

実施例1において、PVA0.5重量部の代りに、それぞれ4\*

10\* 重量部のポリエチレングリコール（平均分子量400；実施例5）またはポリエチレングリコールジグリシジルエーテル（ナガセ化成製品デナコールEX-841；実施例6）が用いられた。

## 【0029】比較例20

実施例1において、PVAの代りに、同量のソルビトールが用いられた。

## 【0030】実施例7

実施例1において、メラミン樹脂およびその触媒の代わりに、グリオキサール樹脂（住友化学製品NS-16）10重量部およびその触媒（同社製品X-80）3重量部が用いられた。

【0031】以上の実施例2～7および比較例15～20で得られた処理液（水性分散液）について、防汚、汚れ除去性能試験および洗濯耐久性試験を行ない、表3に示されるような結果を得た。

表3

例	防汚、汚れ 除去性能	洗濯耐久性	
		洗濯2	洗濯3
実施例2	5	5	4
比較例15	2	1	1
実施例3	5	5	5
" 4	"	"	4
比較例16	4	1	1
" 17	3	2	2
" 18	"	"	"
" 19	2	"	1
実施例5	5	5	4
" 6	"	"	"
比較例20	3	2	2
実施例7	5	5	4

【0032】これらの結果から、次のようなことがいえる。

(1)本発明に係る綿用防汚加工剤は、防汚、汚れ除去性能試験および洗濯2後の洗濯耐久性においては判定基準5であり、また洗濯3後の洗濯耐久性でも判定基準4というすぐれた結果を示している。

(2)これに対し、フッ素樹脂系防汚加工剤と他の4成分（メラミンM-3およびその触媒ACXを1成分とする）の内の1成分との組合せ（比較例1～4）では、防汚、

汚れ除去性能試験での判定基準は2であり、4成分の内の2成分との組合せ（比較例5～10）では、防汚、汚れ除去性能試験での判定基準は3～4であるが、洗濯3後には1となり、全く洗濯耐久性に欠けるようになる。また、4成分の内の3成分との組合せ（比較例11～14）では、防汚、汚れ除去性能試験での判定基準は5であるものの、洗濯2後には3となり、洗濯耐久性に劣るようになる。

(3)他の無機塩を用いた場合には、防汚、汚れ除去性能

試験での判定基準で2であった(比較例15)。

(4)水溶性ポリカルボン酸の作用は、その遊離のポリカルボキシル基によるところが大きく、カルボン酸塩になったもの(比較例16)やモノカルボン酸(比較例19)では特に洗濯耐久性の点で殆んど効果がなく、水溶性の

程度(比較例17)やカルボキシル基の結合位置によってもその性能が左右されている(比較例18)。

(5)糖アルコールのような水溶性ではあるが低分子の化合物を用いた場合(比較例20)には、水溶性高分子物質を用いた場合のような効果が得られない。

BEST AVAILABLE COPY